

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-006734

(43)Date of publication of application : 12.01.2001

(51)Int.Cl.

H01M 10/40
H01M 4/02

(21)Application number : 11-176605

(71)Applicant : KAO CORP

(22)Date of filing : 23.06.1999

(72)Inventor : SUZUKI ATSUSHI
SHIGA FUMIHIDE

(54) NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a secondary battery having an electrolyte superior in cycle characteristics by using an electrolyte solution containing at least either one of two kinds of substitute aromatic boric acid lithium compounds containing fluorine as the electrolyte and a negative electrode containing an active material of mainly silicon.

SOLUTION: A compound expressed by formula $\text{LiB}[\text{C}_6\text{H}_5\text{-nFn}]_4$ (provided, n is one of integers from 1 through 5) and a compound expressed by another formula $\text{LiB}[\text{C}_6\text{H}_5\text{-m}(\text{CF}_3)_m]_4$ (provided, m is one of integers from 1 through 5) are used. If a compound comprising substitute aromatic boric acid lithium containing fluorine expressed in the formula is used for an electrolyte, heat stability of the electrolyte is increased, production of HF caused by decomposition of the electrolyte is suppressed and cycle characteristics can be enhanced. Since an electron attractive fluoro group or trifluoromethyl group lowers electron density in the center of an anion, Coulomb's force is reduced and a degree of dissociation of ion is increased, and thereby, conductivity sufficient for actual use can be secured.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

09.09.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-6734

(P2001-6734A)

(43) 公開日 平成13年1月12日 (2001.1.12)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テ-マコ-ト* (参考)

H 0 1 M 10/40

H 0 1 M 10/40

A 5 H 0 1 4

4/02

4/02

D 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 3 頁)

(21) 出願番号

特願平11-176605

(22) 出願日

平成11年6月23日 (1999.6.23)

(71) 出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72) 発明者 鈴木 淳

和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会社
社研究所内

(72) 発明者 志賀 史英

和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会社
社研究所内

(74) 代理人 100062144

弁理士 青山 稔 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水系二次電池

(57) 【要約】

【課題】 ケイ素を負極活物質に用いた場合に、優れたサイクル特性を与える電解質を有する非水系二次電池を提供する。

【解決手段】 一般式 $\text{LiB} [\text{C}_6\text{H}_5\text{-}_n\text{F}_n]_4$ (但し、 n は1~5の整数) で表される化合物及び $\text{LiB} [\text{C}_6\text{H}_5\text{-}_m(\text{CF}_3)_m]_4$ (但し、 m は1~5の整数) で表される化合物の少なくとも一方を電解質に用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式 $\text{LiB}[\text{C}_6\text{H}_5\text{-nF}_n]_4$ (但し、 n は1～5の整数) で表される化合物及び $\text{LiB}[\text{C}_6\text{H}_5\text{-m}(\text{CF}_3)_m]_4$ (但し、 m は1～5の整数) で表される化合物の少なくとも一方を電解質として含む電解液と、主としてケイ素からなる活物質を含む負極とを有する非水系二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、サイクル特性に優れた非水系二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 ノートパソコンや携帯電話の急速な普及に伴い、小型で充電可能な二次電池の必要性が増大している。そして二次電池の中でも、特に高エネルギー密度を有するリチウム二次電池が急速に市場を拡大している。現在、リチウム二次電池には、電解質として、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 等を用い、溶媒として高誘電性溶媒であるエチレンカーボネートあるいはプロピレンカーボネートと低粘度溶媒であるジエチルカーボネートなどのアルキルカーボネートとを組み合わせた混合溶媒を用いた電解液が主に用いられている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、リチウム二次電池の代表的な電解質である LiPF_6 は、他の電解質に比べ高いイオン導電率と耐電圧を有する反面、i) 製造に用いた HF が残留する、あるいは ii) 電解液中の H_2O と反応し、又は熱的に不安定なため、分解して HF や PF_5 を生成し、サイクル特性を低下させるという問題があった。また、従来の炭素質材料に代り、高容量の期待できるケイ素を負極活物質に用いることが、例えば、特開平7-29602号公報に提案されている。しかし、この場合、 HF 等がサイクル特性を低下させるという問題が顕著である。

【0004】 そこで、本発明は高容量の期待できるケイ素を負極活物質に用いた場合に、優れたサイクル特性を与える電解質を有する非水系二次電池を提供することを目的とした。

【0005】

【課題を解決するための手段】 上記の課題を解決するため、本発明の非水系二次電池は、一般式 $\text{LiB}[\text{C}_6\text{H}_5\text{-nF}_n]_4$ (但し、 n は1～5の整数) で表される化合物及び $\text{LiB}[\text{C}_6\text{H}_5\text{-m}(\text{CF}_3)_m]_4$ (但し、 m は1～5の整数) で表される化合物の少なくとも一方を電解質として含む電解液と、主としてケイ素からなる活物質を含む負極とを有することを特徴とする。本発明によれば、上記の一般式で表される含フッ素置換芳香族系ホウ酸リチウムからなる化合物を電解質に用いることにより、電解質の熱安定性が増加し、電解質の分解による HF の生成が抑制され、サイクル特性を向上させることが

できる。また、電子吸引性のフルオロ基、またはトリフルオロメチル基はアニオン中心の電子密度を低下させるため、イオン対のクーロン力が小さくなり、イオンの解離度が大きくなるため、実用に十分な導電率も確保できる。

【0006】

【発明の実施の形態】 本発明に用いる電解質は、一般式 $\text{LiB}[\text{C}_6\text{H}_5\text{-nF}_n]_4$ (但し、 n は1～5の整数)、一般式 $\text{LiB}[\text{C}_6\text{H}_5\text{-m}(\text{CF}_3)_m]_4$ (但し、 m は1～5の整数) で表される含フッ素置換芳香族系ホウ酸リチウムである。これらの電解質を単独あるいは併用して用いることができる。ここで、 $\text{LiB}[\text{C}_6\text{H}_5\text{-nF}_n]_4$ においては、 n が5であるリチウムテトラキス[ペンタフルオロフェニル]ボレート $\text{LiB}[\text{C}_6\text{F}_5]_4$ 、 $\text{LiB}[\text{C}_6\text{H}_5\text{-m}(\text{CF}_3)_m]_4$ では、 m が2であるリチウムテトラキス[3,5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル]ボレート $\text{LiB}[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2\text{-}3,5]_4$ が好ましい。高い熱安定性と耐電圧が得られる。

【0007】 これらの電解質は、公知の方法(例えば、Lambertらによる論文 *Organometallics*, 13, 2430 (1994)) により製造できる。

【0008】 本発明に用いる電解質を溶解させる溶媒としては、非水系二次電池用の公知の溶媒、たとえば、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート等の鎖状炭酸エステル、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート等の環状炭酸エステルが挙げられる。

【0009】 また、これらの電解質を溶媒に溶かす濃度は、0.05～2mol/l、好ましくは0.1～1.2mol/lで用いることができる。

【0010】 また、本発明に用いる電解質に、本発明の目的を損なわない範囲で従来用いられている電解質を添加して用いても良い。

【0011】 本発明の二次電池に用いる負極には、ケイ素を活物質として含むことが好ましい。特に、ケイ素粉末を、炭素材料又は熱処理により炭化する材料の存在下、非酸化雰囲気下で、加熱処理してなる焼結体を用いることが好ましい。

【0012】 また、本発明の二次電池に用いる正極には、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な公知の材料からなる正極活物質を用いることができる。正極活物質としては、例えば Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 MnO_2 、 Li_xMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ 、 $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ 、 TiS_2 等を用いることができる。

【0013】

【実施例】 実施例. Li_2CO_3 粉末と CoCO_3 とを、モル比で $\text{Li}/\text{Co}=1/1$ となるように混合し、大気

3

雰囲気中800℃で1時間仮焼する。次いで、これを粉砕し、押し固めて大気雰囲気中800℃で10時間焼成し、直径20mm、厚さ0.5mmの焼結体からなる正極を得た。

【0014】また、純度99.9%、平均粒子径1 μ mの結晶性ケイ素粉末80部とピッチ系炭素粉末（残炭率50%）40部を混合し、1000℃で3時間焼成した。次いで、これを粉砕し、PVDFとNMPとを加えてペースト状にし、銅箔上に塗布、乾燥し、直径20mmに打ち抜いて、プレス機で圧着した。この銅箔含有塗膜を窒素雰囲気下800℃で3時間焼成を行ない、負極を得た。

【0015】上記の正極と負極とをセパレータを介して積層し、電池ケースに収容し、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとの体積比1:1の混合溶媒に、

4

0.4mol/lのリチウムテトラキス〔ペンタフルオロフェニル〕ボレートLiB〔(C₆F₅)〕₄を加えた電解液を注液後、ケースを密閉してコイン型電池を製造した。そして、この電池を用いて充放電試験を行った。比較例に比べて、良好なサイクル特性が得られた。

【0016】比較例。電解液としてエチレンカーボネートとジメチルカーボネートとの体積比1:1の混合溶媒に1mol/lのLiPF₆を用いた以外は、実施例と同様にしてコイン電池を製造し、充放電試験を行った。

10 【0017】

【発明の効果】以上述べたように、本発明によれば、ケイ素を負極活物質に用いた場合においても、優れたサイクル特性を与える電解質を含む非水系二次電池を提供することができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 5H014 AA02 EE05 HH01
5H029 AJ05 AK02 AK03 AK05 AL00
AL06 AM01 AM02 AM03 AM06
BJ03 DJ09 HJ02